



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06148880 A**(43) Date of publication of application: **27 . 05 . 94**

(51) Int. Cl. **G03F 7/027**  
**G03F 7/028**  
**G03H 1/02**

(21) Application number: **04299040**(22) Date of filing: **10 . 11 . 92**(71) Applicant: **NIPPON SHEET GLASS CO LTD**(72) Inventor: **YAMAMOTO HIROAKI**  
**MAEDA KOICHI**  
**TAKIGAWA AKIO**

(54) **OPTICAL RECORDED FILM AND ITS  
PRODUCTION**

## (57) Abstract:

**PURPOSE:** To produce an optical recorded film having excellent environmental resistance and durability.

**CONSTITUTION:** A film for optical recording is formed from a starting soln. for optical recording contg. a photopolymerizable monomer or oligomer, a photopolymer. initiator, a hydrolyzable and

polycondensable organometallic compd., a solvent for the organometallic compd., water and a catalyst for accelerating the hydrolysis of the organometallic compd. The formed film is exposed with a pencil of light having intensity distribution and the org. component is removed to produce the objective optical recorded film having apparent density distribution of the resulting metal oxide and/or surface ruggedness.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&amp;Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-148880

(43)公開日 平成6年(1994)5月27日

| (51)Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号  | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|---------|-----|--------|
| G 0 3 F                  | 7/027 |         |     |        |
|                          | 7/028 |         |     |        |
| G 0 3 H                  | 1/02  | 8106-2K |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数4(全 9 頁)

|          |                  |         |  |
|----------|------------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平4-299040      | (71)出願人 | 000004008<br>日本板硝子株式会社<br>大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 |
| (22)出願日  | 平成4年(1992)11月10日 | (72)発明者 | 山本 博章<br>大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本<br>板硝子株式会社内   |
|          |                  | (72)発明者 | 前田 浩一<br>大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本<br>板硝子株式会社内   |
|          |                  | (72)発明者 | 滝川 章雄<br>大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本<br>板硝子株式会社内   |
|          |                  | (74)代理人 | 弁理士 大野 精市                                      |

(54)【発明の名称】 光記録膜及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 優れた耐環境性、耐久性を有する光記録膜およびその製造方法を提供するものである。

【構成】 (1) 光重合性モノマーまたはオリゴマー、  
(2) 光重合開始剤、(3) 加水分解および重縮合が可能である有機金属化合物、(4) 前記有機金属化合物のための溶媒、(5) 水、および(6) 前記有機金属化合物の加水分解を促進させるための触媒、を含む光記録用出発溶液から作製した光記録用膜に、強度分布を有する光束に露光した後、有機成分を除去して、前記金属酸化物の見かけ密度分布および/または表面凹凸を有する光記録膜を製造する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 内部に多数の微小空隙を有する無機物質の膜状のネットワークと、

(2) 前記空隙の中に存在する気体からなり、前記膜中の空隙率を膜中の場所によって変化させている光記録膜。

【請求項2】 (1) 内部に多数の微小空隙を有する無機物質の膜状のネットワークと、

(2) 前記空隙の中に存在する気体からなり、前記膜の空隙率を膜表面の場所によって変化させている膜状体を高い温度に加熱することにより、前記空隙率が相対的に大きい膜状体部分が相対的に小さい膜状体部分よりも大きく膜厚み方向に収縮して、膜状体表面に制御された凹凸が形成されている膜。

【請求項3】 A. (1) 光重合性モノマーまたはオリゴマー、

(2) 光重合開始剤、

(3) 加水分解および重縮合が可能である有機金属化合物

(4) 前記有機金属化合物のための溶媒、

(5) 水、および

(6) 前記有機金属化合物の加水分解を促進させるための触媒、

を含む出発溶液を、

基材上に塗布し、前記有機金属化合物を加水分解、重縮合させてゲル化した膜を形成した後、乾燥により揮発成分を気化させて光記録用膜を作製し、

B. 前記光記録用膜に活性放射線を照射し、ついで

C. 上記光記録用膜中に含まれる有機成分を除去することからなる、前記金属の酸化物のみかけ密度分布および／または表面凹凸を有する光記録膜の製造方法。

【請求項4】 前記活性放射線の照射が、可干渉性を有する放射線によって得られる干渉縞を露光させることである請求項3記載の膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光記録膜その他の膜、特に高耐久性を有するホログラム、およびそれを好適に製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】可干渉性を有する光波が形成する干渉縞を記録し、再生するホログラフィー技術は、近年、ディスプレイホログラムだけでなく、グレーティング、光分波、集光器及びレーザービームスキャニング素子など各種光学素子としての応用が研究、開発、実用化がなされている。

【0003】ホログラム記録材料としては、銀塩乳剤、重クロム酸ゼラチン、フォトレジスト、サーモプラスチック、種々のフォトリソマーなどが開発されている。銀塩は露光感度が非常に高い市販ホログラム記録材料であ

り、ゼラチン膜を支持体としハロゲン化銀を分散させた材料が使われている。重クロム酸ゼラチンは回折効率が非常に高く、ノイズが低い優れた体積位相型ホログラム記録材料である。この成分はゼラチンに重クロム酸イオンを添加し、感光化した材料である。フォトレジストはエンボス型のホログラムを大量に複製する際の原盤となるもので、複製する材料にはプラスチックが用いられている。サーモプラスチックは繰り返し記録再生ができる記録材料で、熱可塑性樹脂に表面凹凸として記録する。いずれのホログラム記録材料においても有機化合物を主とする物質が用いられている。

【0004】また一般に化学的に安定な金属酸化物ガラス上に表面凹凸を形成させ回折格子等を加工する技術として、電子ビームリソグラフィ、イオンエッチングや、ダイヤモンドターニングマシンなどの超精密旋盤加工法がある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、金属酸化物ガラスに表面加工する方法は、耐久性に優れた材料を使用する長所があるが、大量生産、大面積には不向きである。その点ではホログラフィー露光、フォトリソグラフィなどの活性放射線に露出する技術を使用すれば大面積化、大量生産も可能である。しかしながらいずれのホログラム記録材料においても有機化合物を主とする物質が用いられており、そのため一般的に耐久性は良くないものばかりである。例えば250度以上の温度になると、記録されたホログラム材料そのものが酸化、分解され、記録された干渉縞は破壊され、光学性能も低下する。耐熱温度はせいぜい300度以下である。また耐候性の点でも紫外線、水分等の影響により黄変するなどの欠点を有している。また屈折率の温度変化と体膨張係数の温度変化が、金属酸化物ガラスに比べ、1桁大きいので温度変化による波面収差も生じやすい。

【0006】従って最近、ホログラフィーの分野においては、透過型及び反射型に関わらず高い光学特性はさることながら、その応用用途拡大の観点から湿式処理不要などのホログラム記録および、ホログラム記録膜の高い耐熱性、耐環境性が望まれており、それを実現するためには従来とは抜本的に異なる新しいホログラム記録用材料の開発が行われている。

【0007】それらの中で、特願平4-172534におけるホログラム記録材料は、比較的耐熱性が高く、300度でも耐え得る性能を有しているが、耐候性の面で紫外線により黄変してしまうのは避けられない。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は上述の従来技術の課題を克服し、高回折効率、高解像力及び高透過率などの優れた光学特性ならびに高感度などを示し、同時に優れた耐環境性、耐久性を有する光記録膜その他の膜、およびその光記録膜を簡単な工程において製造する方法

を提供するものである。

【0009】すなわち本発明は、(1)内部に多数の微小空隙を有する無機物質の膜状のネットワークと、

(2)前記空隙の中に存在する気体からなり、前記膜中の空隙率を膜中の場所によって変化させている光記録膜である。

【0010】また本発明は、A. (1)光重合性モノマーまたはオリゴマー、(2)光重合開始剤、(3)加水分解および重縮合が可能である有機金属化合物(4)前記有機金属化合物のための溶媒、(5)水、および

(6)前記有機金属化合物の加水分解を促進させるための触媒、を含む出発溶液を、基材上に塗布し、前記有機金属化合物を加水分解、重縮合させてゲル化した膜を形成した後、乾燥により揮発成分を気化させて固体状の光記録用膜を作製し、B. 前記光記録用膜に、活性放射線を照射し、ついでC. 上記光記録用膜中に含まれる有機成分を除去することからなる、前記金属の酸化物のみかけ密度分布および/または表面凹凸を有する光記録膜の製造方法である。

【0011】本発明における光記録膜その他の膜の製造に用いられる出発溶液中の光重合性モノマーとしては、分子内にアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基等の重合可能な基を少なくとも1個含有するモノマーが好適に使用することができる。その例として、テトロヒドロフルフリルアクリレート、エチルカルビトールアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、フェニルカルビトールアクリレート、ノニルフェノキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、 $\omega$ -ヒドロキシヘキサノイルオキシエチルアクリレート、アクリロイルオキシエチルサクシネート、アクリロイルオキシエチルサクシネート、アクリロイルオキシエチルフタレート、フェニルアクリレート、ナフチルアクリレート、トリプロモフェニルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、トリプロモフェノキシエチルアクリレート、ベンジルアクリレート、p-プロモベンジルアクリレート、2, 2-ビス(4-メタクリロキシエトキシ-3, 5-ジプロモフェニル)プロパン、イソボルニルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリレート等の単官能性アクリレート並びにこれらの単官能性アクリレートに対応するメタクリレート類；1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ブタンジオールジアクリレート、EO変成テトラプロモビスフェノールAジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、等の多官能アクリレート並びにこれらの多官能性アクリレートに対応するメタクリレート類；スチレン、p-クロロスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルアセテート、アクリロニトリル、N-ビ

ニルピロリドン、ビニルナフタレン、N-ビニルカルバゾール等のビニル化合物；およびジエチレングリコールビスアリルカーボネート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリリデンペンタエリスリトール、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート等のアリル化合物など(混合物を含む)が挙げられる。

【0012】本発明で使用する出発溶液中の光重合性オリゴマーの例としては、上記光重合性モノマーのオリゴマーの他に、ウレタンアクリレートオリゴマー、エポキシアクリレートオリゴマー、エステルアクリレートオリゴマー、ポリオールポリアクリレート、変性ポリオールポリアクリレート、イソシアヌル酸骨格のポリアクリレートなどの多官能性オリゴアクリレートやこれらのアクリレートに対応するメタクリレート類など(混合物を含む)が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0013】ポリウレタンアクリレートオリゴマーとしてはポリイソシアネートと2-ヒドロキシルアルキル(メタ)アクリレートとポリオールの付加反応によって生成するものが例示される。ここで、ポリイソシアネートとしてはトルエンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどが挙げられる。また、ポリオールとしてはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールやポリカーボネートポリオール、ポリシロキサンポリオール等が挙げられる。

【0014】本発明で使用する、光記録膜その他の膜の製造に用いられる出発溶液中の加水分解および重縮合が可能である有機金属化合物としては、有機ケイ素化合物、有機チタン化合物、有機ジルコニウム化合物、および有機アルミニウム化合物のうち少なくとも1種を含むものが好ましく、特にアルコキシ基を有する金属アルコキシドが好ましい。具体的にはシリコン、チタン、ジルコニウム、アルミニウムなどのメトキシド、エトキシド、プロポキシド、ブトキシドなどが単体または混合体で用いられる。その例としてテトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラブトキシシランなどの有機ケイ素化合物；チタンイソプロポキシド、チタンブトキシドなどの有機チタン化合物；ジルコニウムメトキシド、ジルコニウムブトキシドなどの有機ジルコニウム化合物；アルミニウムエトキシド、アルミニウムブトキシドなどの有機アルミニウム化合物などが挙げられる。またジメチルシロキサン、アミノシラン及びシラノール末端のポリジメチルシロキサンなどの側鎖に有機部を有する化合物、あるいはビニルシラン、アクリルシラン、エポキシシランなどのように他の有機モノマーと重合可能な官能基を有する化合物で有機的に修飾しても構わない。

【0015】なお、上記金属アルコキシド以外にも金属アセチルアセトネート、酢酸塩、シュウ酸塩などのカルボン酸塩及び硝酸塩、塩化物、オキシ塩化物などの金属無機化合物を使用しても構わない。

【0016】上記有機金属化合物は溶液中で加水分解し重縮合が進むにつれてゾルから無機網目構造が形成されゲルとなる。このゲルを高温加熱処理すると金属酸化物固体を作成することが出来る。

【0017】また本発明で用いられる前記有機金属化合物を加水分解および重縮合させるために、溶媒、水、および前記加水分解を促進させるための触媒が必要である。この金属有機化合物を溶解すべき溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類が最も好ましい。また上記触媒としては、塩酸、酢酸、硫酸、硝酸などの酸およびアンモニアなどの塩基が使用される。

【0018】前述の光重合性モノマーまたはオリゴマーと前述の有機金属化合物の組合わせに関して、特願平4-172534においてはそれぞれの重合体の屈折率の差があること、好ましくはその差が大きい方が高回折効率を示すが、本発明においては、両者の屈折率とは無関係に組合せを選択することができる。なぜなら、後で述べるように、光重合性モノマーまたはオリゴマーが重合してできた有機ポリマーは後の行程により除去され、光記録膜中には無機質の網目構造のみを残し、空隙には空気のような気体を存在させるからである。

光重合性モノマーまたはオリゴマーの合計  
光重合開始剤  
前記有機金属化合物  
前記有機金属化合物のための溶媒  
水  
触媒

を含有していることが好ましい。上記光重合性モノマーまたはオリゴマーの合計が10重量%未満、または80重量%を超えると高い回折効率を得られ難くなる。同様に上記有機金属化合物が5重量%未満または90重量%を超えると高い回折効率を得られない。この組成物は必要に応じてそれぞれ光増感剤を0.01~10重量%、可塑剤を0.01~10重量%を含有させることができる。

【0021】使用する光重合性モノマーまたはオリゴマーが低粘性を有する液体である場合には溶媒は必要ではないが、これが固体であるかまたは高粘性を有する場合には、それを溶解するための溶媒を使用する。この溶媒としては例えばトルエン、ジオキサン、クロロホルム、ジクロロメタン、メチレンクロライド、テトラヒドロフラン等を使用することができる。ただし光重合性モノマーまたはオリゴマーが先に述べた有機金属化合物のための溶媒に溶解する場合、例えばイソプロピルアルコールはテトラエトキシシラン（加水分解および重縮合が可能

\* 【0019】前述の光重合性モノマーまたはオリゴマーを活性放射線によって重合させるために、これに光重合開始剤を添加しておく必要がある。本発明の光重合開始剤としては以下に示す化合物が挙げられる。例えば、2, 3-ボルナンジオン（カンファーキノン）、2, 2, 5, 5-テトラメチルテトラヒドロ-3, 4-フラン酸（イミダゾールトリオン）などの環状スー- $\alpha$ -ジカルボニル化合物、3, 3', 4, 4'-テトラ-（ $\alpha$ -ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン、ジアセチル、ベンジル、ミヒラズケトン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンなどのケトン類、ベンゾイルパーオキサイド、ジ- $\alpha$ -ブチルパーオキサイドなどの過酸化物、アリルジアゾニウム塩などのアゾ化合物、N-フェニルグリシンなどの芳香族カルボン酸、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントンなどのキサントン類、ジアリルヨードニウム塩、トリアリルスルホニウム塩、トリフェニルアルキルほう酸塩、鉄アレニ錯体、ビスイミダゾール類、ポリハロゲン化合物、フェニルイソオキサゾロン、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタールなど（混合物を含む）が挙げられる。更には助剤として、アミン類、チオール類、p-トルエンスルホン酸なども挙げられる。

【0020】この光記録膜用出発溶液は主成分で表わして、

10~80重量%、  
0.05~30重量%、  
5~90重量%、  
5~90重量%、  
0.01~30重量%、および  
0.05~30重量%

である有機金属化合物）の溶媒であると共に、2-ヒドロキシ-3-フェノキシヘキシルアクリレート（固体の光重合性モノマー）の溶媒でもあるので、前記有機金属化合物のための溶媒であるイソプロピルアルコールは光重合性モノマーまたはオリゴマーのための溶媒を兼用することができる。

【0022】また、加水分解および重縮合反応可能な有機金属化合物、例えばシリコン系化合物としてジメチルシロキサン、アミノシラン、及びシラノール末端のポリジメチルシロキサン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グルシジロキシプロピルトリエトキシシランにより無機網目構造を有機修飾して有機無機複合体としても構わない。すなわち上記化合物のうち例えばジメチルシロキサン、ポリジメチルシロキサンを、上記加水分解および重縮合が可能である有機金属化合物、例えばテトラエトキシシランと組み合わせ、シロキサン無機網目構造中に有機基を導入しフレキシビリティを付与させることもでき、それにより加熱前の膜の

取扱が容易になる。

【0023】この光記録膜用出発溶液に可塑剤を添加することができる。可塑剤は光記録用組成物中の光重合型モノマー（またはオリゴマー）に可塑性を付与するためのものであり、可塑剤の例として、トリエチレングリコールジカプリレート、トリエチレングリコールジアセテート、トリエチレングリコールジプロピオネート、グリセリルトリブチレート、テトラエチレングリコールジヘプタノエート、ジエチルアジペート、ジエチルセバケート、トリブチルフォスフェートなどを挙げることができる。

【0024】更に、この光記録膜用出発溶液に色素のような増感剤を添加することができる。これは活性放射線により効率よく重合反応を起こさせるためである。使用される色素などとしては以下に示す化合物が挙げられるが、これに限定されるものではない。例えば、可視光線を使用する場合にはメチレンブルー、アクリジンオレンジ、チオフラビン、ケトクマリン、エリスロシンC、エオシンY、メロシアンイン、フタロシアンイン、ポルフィリンなど（混合物を含む）の可視光域に吸光を持つ化合物である。

【0025】また、本発明の出発溶液に対し、上記成分に加えてレベリング剤その他の添加剤を追加することも、均一な塗膜を作るために非常に有用である。

【0026】次に本発明の出発溶液を用いて光を記録する方法を説明する。光記録材料を調製するには、水、溶媒、触媒となる酸または塩基を含む有機金属化合物溶液中に光重合性オリゴマー、モノマー、光重合開始剤、色素を溶解するのであるが、必要であれば、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、トルエン、ジオキサン、クロロホルム、ジクロロメタン、メチレンクロライド、テトラヒドロフランその他の溶媒（これらの混合物を含む）が用いられる。これらの溶媒の使用量は通常、光記録用組成物の主成分100重量部（溶剤を除く）に対して、10～1000重量部である。

【0027】その後、上記のような組成比で光記録用出発溶液を調製した後、この液状物をガラス板、シリコン基板などの平滑な基材表面上に種々の塗布方法を用いてコーティングを行う。コーティング方法としてはスピンコート、ディップコート、バーコート、フローコート（カーテンコート）などや、ドクターブレード、アプリケーションャーを用いた方法など種々の方法が適用できる。

【0028】その後、この塗布膜を室温または加温状態、必要であれば更に減圧状態の下で、一定時間、一定温度の下に保持して、出発溶液中に含まれた溶媒または光重合性オリゴマーまたはモノマーを溶解するときに使用した溶媒、水、触媒などの揮発成分を塗膜の中から蒸発、除去させて、有機金属化合物が加水分解、重縮合反応により形成された無機網目構造中に光重合性オリゴマー、モノマー、光重合開始剤、光増感剤などが均一に取

り込まれた固体状の光記録用フィルムが平滑な基材表面上に被覆された状態で得られる。実際には、これらの揮発成分は完全に除去されずに、数重量%程度まで残留しても、実質的に固体状の膜状態が得られれば問題ない。光記録用膜の乾燥後の厚みは通常0.01～100 $\mu$ mである。その後、得られた光記録用膜の表面上に、次工程で照射または露出する活性放射線に対し透明な樹脂フィルムまたはガラス板を適当な方法を用いてカバーする。これは本組成物がラジカル重合で重合が進行するため酸素による重合阻害作用を防止するためと、塵埃、異物などの付着を防止するためである。

【0029】次に上記のカバーされた光記録膜を、活性放射線に露出する行程を行う。活性放射線とは紫外線、可視光、赤外線などの放射線、電子ビーム、イオンビームなど、照射により光重合性オリゴマー、モノマーに重合反応を生じさせることができる放射線を指す。この行程として、例えば可干渉性を有する放射線によって得られる干渉縞に露光させる方法がある。一般的には可干渉性の光源としてレーザー光源を使用する公知の方法が用いられる。干渉露光の方法としては既知のホログラフィック露光光学系を使用して実施することができる。通常、この方法は二光束干渉露光法と呼ばれている。レーザー発振器から発振するレーザー光を、ビームスプリッター、ビームエキスパンダー、コリメーターレンズ等を用いて、2つの平行光あるいは拡散光に分けられる。そしてその一方の光束を参照光として光記録材料に入射させる。他方の光束は例えば物体像を記録する場合はその物体に照射され、その物体からの反射光を物体光として光記録材料に入射させる。このとき参照光と物体光が干渉縞を形成し、その干渉縞が光記録用膜に記録されて光記録膜（ホログラム）が得られるのである。

【0030】また、活性放射線に露出する方法として、上記干渉露光法の他に、パターンニングマスクを用いる方法でもよい。放射線を通過させない物質で所定のパターンを作成したマスクを前記光記録用膜の上に載置し、例えば高圧水銀ランプの放射線をパターンニングマスクを通して露光する方法が挙げられる。さらには一定口径の活性放射線ビームを走査させる方法でもよい。

【0031】活性放射線に露出する時間はその活性放射線の強度、記録面積その他によって異なるが、通常0.1秒～30分であり、全露光量が0.1～1000mJ/cm<sup>2</sup>になるように露出される。

【0032】光記録膜を活性放射線に露出する行程の次に、該光記録材料中に残存する未重合の光重合性オリゴマー、モノマーの重合を完結し、そして未反応の光重合開始剤及び色素などの光増感剤を失活する工程を経る事が好ましい。

【0033】この工程は、活性放射線に露出した後の光記録膜の全面に対し重合反応を生じさせ得る均一な活性放射線照射を行なうことができる。この均一照射によつ

て光記録膜中の未重合オリゴマー、モノマーの重合が完結し、形成されていた組成分布が固定される。この工程は全露出量が通常約 $10 \sim 10000 \text{ mJ/cm}^2$ になるように行なわれる。ただしこの工程を行わなくても次に述べる有機成分を除去する工程により同等の効果が得られる。

【0034】次の行程として、上述の工程により得られた光記録膜より有機成分を除去することを行う。前記有機成分とは前述した光重合性モノマーまたはオリゴマーが重合した有機ポリマーだけでなく、未重合のモノマー、オリゴマー、さらに光重合開始剤、色素、溶媒などの残存物も含まれる。その方法としては、例えば少なくとも $200^\circ\text{C}$ 以上の温度に加熱する方法が挙げられる。加熱処理によって光記録膜中の有機成分が、酸化、分解され、光記録膜から除去され、その除去された跡は空隙として残り、そこに空気のような気体が存在する。この加熱温度は使用した光重合性モノマー、オリゴマーあるいは溶媒などの除去される有機化合物にも依存する。また光記録膜の緻密性を高め、機械的強度を上げるためにも高温まで加熱することが好ましい。したがって加熱温度範囲は $200^\circ\text{C}$ から $1200^\circ\text{C}$ 程度、また加熱時間は少なくとも1分以上が好ましい。

【0035】光記録膜より有機成分を除去する他の方法として、約 $184 \text{ nm}$ の紫外線を照射し発生させたオゾンにより有機成分を酸化分解させる方法、または溶媒を用いて有機成分を溶出する方法等が挙げられる。またこれらの行程を併用してもよい。

【0036】この工程で、光記録された膜中に残存する水、触媒、有機成分が除去されて空隙となり、無機成分（金属酸化物）が残る。その際に光記録によって変調された無機網目構造と有機高分子の組成分布が、無機網目構造の変調として記録されたことになる。この工程で得られた膜は有機成分を含有しないため、耐熱性、耐候性、耐環境性が非常に優れている。

【0037】また上記膜の空隙率（逆に表現すれば無機物質（金属酸化物）のみかけ密度）、例えば、膜の単位微小体積あたり（ $10$ のマイナス $21$ 乗立方 $\text{m}$ あたり）の空隙率は上記光記録の変調により膜表面の場所によって変化するが、上記工程で無機網目構造を構成する無機物質たとえばシリカが変形し得るような高い温度例えば約 $300^\circ\text{C}$ 以上に加熱する場合には、無機物質の表面張力によって無機物質の密度が相対的に小さい膜状体部分が相対的に大きい膜状体部分よりも大きく収縮して、膜状体表面に制御された凹凸が形成される。

【0038】次に本発明の原理について述べる。

【0039】溶媒、水、および触媒である酸または塩基を一定量含む有機金属化合物溶液中に、光重合開始剤、および必要に応じて光増感剤、可塑剤などの添加剤を含有した光重合性モノマーまたはオリゴマーを加え、攪拌、混合する。均一に混合された溶液は基板の上に種々

の方法でコーティングされ膜状体を得られる。この段階では粘性液体からなる膜状体であるが、コーティングの後に時間が経過するにつれ、有機金属化合物の加水分解、重縮合が進行し無機網目構造が形成され、ゾルからゲル状態に変化する。更に、強制乾燥または自然乾燥を進めることによって、無機網目構造中に含まれていた溶媒、水等の揮発成分が蒸発していき、結果として固体状の光記録用膜状体を得られる。

【0040】活性放射線に露出する前の光記録膜中では、光重合性モノマーまたはオリゴマーは膜全体に形成された無機網目構造中に均一に保持されているが、レーザなどの二光束干渉露光によって形成された干渉縞への露光、またはマスクパターン露光などのよる活性放射線に露出行程中に、光記録膜内部での光強度分布により選択的に重合が開始される。すなわち光強度が強い部分で重合が始まりそれにつれモノマーが消費されるので、隣接した光強度が弱い部分から光強度が強い部分にモノマーが供給され更に重合が促進される。この際に、もともと光強度が強い部分に存在していた無機網目構造の一部分は、光強度が弱い部分から供給されたモノマーにより体積が大きくなった重合体により押し出されて、光強度が弱い隣接部分に移動することになり、最終的には光強度が強い部分である、光重合性モノマー（またはオリゴマー）が重合した有機ポリマーリッチ領域と、それとは逆に光強度が弱い部分である、相対的に無機網目構造リッチ領域とに区分され、その両領域の間に大きな組成差が生じるものと考えられる。この時に光重合性モノマー（またはオリゴマー）が重合した有機ポリマーの屈折率 $N_p$ と無機網目構造の屈折率 $N_m$ （前記有機金属化合物が、加水分解および重縮合してできた無機物質が有する屈折率）との差を利用した光記録膜が本出願人が出願した特願平4-172534である。

【0041】本発明の光記録膜においては、前述の活性放射線への露出によって有機ポリマー成分と無機網目構造の組成分布を形成させた記録膜から、内部に含まれる有機ポリマー、または反応が未完結のオリゴマー、モノマーのような有機成分を除去させる。従って、特願平4-172534で示したポリマーの屈折率 $N_p$ と無機網目構造の屈折率 $N_m$ との差を利用するのではなく、無機網目構造の屈折率 $N_m$ と前記有機成分が出ていった空間に存在する空気その他の気体の屈折率との差を利用するものである。光重合性モノマーまたはオリゴマーと有機金属化合物の組合せを選定する際、屈折率の制限はなく、そのためより多くの組合せが可能となる。

【0042】本発明の有機成分を除去する工程によって光記録膜は多孔質状となり、全体は厚み方向に約2分の1～20分の1の厚みに収縮する。なおこの膜は平面方向にも収縮しようとするが、基材に拘束されているため実際には平面方向の収縮は殆ど生じない。この時、2つのタイプの変化が起こり得る。第1のタイプは、有機ポ

リマーリッチ領域において有機成分が除去されることにより、その領域の空隙率が高くなる。それに対し無機網目構造リッチ領域は有機ポリマーリッチであった領域より空隙率は低い。そして空隙率の低い部分は空隙率の高い部分よりも高い見かけの屈折率を有する。すなわちこの場合には光強度分布が空隙率の分布となって記録されたことになる。言い替えれば、強い強度の光があたった膜部分の無機物質のみかけ密度が低くなり、逆に弱い強度の光があたった膜部分の無機物質のみかけ密度が高くなる。加水分解および重縮合が可能である有機金属化合物として、有機ケイ素化合物を用いるよりも有機チタン化合物を用いた方が、空隙率の低い部分と空隙率の高い部分との見かけの屈折率差は大きくなる。それは無機網目構造を構成する酸化チタンの方が酸化珪素（屈折率＝1.46）よりもそれ自体高い屈折率（2.35）を有するからである。第2のタイプは、第1のタイプの変化に続いて、多孔質膜がより緻密化される場合、空隙率の高い有機ポリマーリッチであった領域は、無機網目構造リッチ領域よりも相対的に収縮率が大きくなるので記録膜には表面凹凸が形成される場合である。この時、光強度の高い領域は凹部を形成し、光強度の低い領域は凸部を形成する。この凹凸の高さは、記録膜の組成、膜の厚み、照射する光強度分布、加熱温度などによって異なり、凹凸が殆ど生じない場合もあるが、通常は0.001 $\mu$ m～10 $\mu$ mの凹凸高さを生じる。

【0043】表面凹凸か、空孔分布かは無機成分に用いる化合物、有機成分と無機成分の濃度、加熱処理温度等の条件による。極端に加熱処理温度が高い場合には、空隙率の高い有機ポリマーリッチ領域も、無機網目構造リッチ領域もともに空隙率がゼロになり表面凹凸のみが形成される。また表面凹凸と空孔分布の両方を形成させることも可能である。表面凹凸と空孔分布の両方を形成させる場合、光記録膜としてはそれらは相加的に働く。

【0044】以上は膜の厚み方向には空孔（空隙）分布＊

<溶液1>

|                                  |       |
|----------------------------------|-------|
| TEOS（加水分解および重縮合が可能である有機金属化合物として） | 27 g  |
| PDMS（同上）                         | 3 g   |
| THF（溶媒）                          | 5 c c |
| i-PA（溶媒）                         | 9 c c |

<溶液2>

|                                   |        |
|-----------------------------------|--------|
| i-PA（溶媒）                          | 12 c c |
| H <sub>2</sub> O（TEOS、PDMSの加水分解用） | 2 c c  |
| HCl（濃度1N）（加水分解を促進させるための触媒）        | 5 c c  |

＊が生じないとして説明したが、実際には空孔分布は膜の厚み方向および平面方向にも生じることが多い。特に可干渉性を有する輻射線によって得られる干渉縞に露光させる場合にはそれが顕著である。

【0045】

【発明の効果】本発明によって、化学的に安定な無機成分から構成される、優れた耐光性、耐熱性、耐環境性などの耐久性有し、かつ高回折効率、高解像力及び高透過率などの優れた光学特性を示す光記録膜を得ることができる。また本発明によって、微細な凹凸加工を施した薄膜を得ることが可能となる。

【0046】

【実施例】以下、この発明の実施例を挙げて説明するが本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

<以下に示す化合物の説明>

|                      |  |
|----------------------|--|
| TEOS                 | : テトラエトキシシラン   |
| PDMS                 | : 末端シラノール基ポリジメチルシロキサン                                    |
| THF                  | : テトラヒドロフラン  |
| i-PA                 | : イソプロピルアルコール  |
| HCl                  | : 1N塩酸   |
| Ti(OPr) <sub>4</sub> | : テトライソプロポキシチタン  |
| HPA                  | : 2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート                              |
| EBPA                 | : エトキシレートビスフェノールAジアクリレート                                 |
| BTB                  | : 3, 3', 4, 4'-テトラ-（t-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン（日本油脂製、純度50%） |
| KCD                  | : 3, 3'-カルボニルビス（7-ジエチルアミノクマリン）（日本感光色素研究所製）               |

実施例1

まず最初に光記録膜用出発溶液を以下の条件で調製した。

溶液1、溶液2を別途調製、攪拌した後、加水分解、重縮合反応の触媒である溶液2を溶液1に攪拌しつつ滴下



して加え均一な溶液を得た。その後、この溶液を80℃で40分間還流して有機金属化合物の溶液を得た。

【0047】次に赤色暗室用ランプ下において、以下の重量比で、光重合開始剤BTB、色素KCDを塩化メチレン、メタノール混合溶液に溶解し、光重合モノマー\*

<溶液3>

|                              |        |
|------------------------------|--------|
| HPA (光重合モノマー)                | 4.75 g |
| EBPA (光重合モノマー)               | 0.25 g |
| BTB (光重合開始剤)                 | 0.50 g |
| KCD (色素)                     | 0.01 g |
| 塩化メチレン/メタノール (=95/5重量%) (溶媒) | 1.00 g |

この溶液を赤色暗室用ランプ下で、300×150×2 mmのガラス基板上にアプリケーターを用いてコーティングし、30℃、約24時間静置し、ゲル化、乾燥させて、厚みが約9.5 μmのクラックのない感光層を得た。その後、厚み100 μmのポリエチレンテレフタレートのカバーフィルムを上記感光層の上に付着させ、それを切断して、60×60 mmの大きさのガラス基板-感光層-ポリエチレンテレフタレートフィルムの積層体からなる感光材 (光記録用膜) を得た。

【0049】次に図1に示すような光学系においてアルゴンイオンレーザー1から発振した波長514.5 nmの光を、シャッター2を通してビームエキスパンダー3、コリメータレンズ4により平行光とし、ビームスプリッター5により二光束の平行光に分け、ミラー6、6'を用いて上記の感光材 (ガラス基板-光記録層-ポリエチレンテレフタレートフィルムの積層体) 3枚に対して、角度θで入射させ干渉露光を行なった。なお角度θの値は、それぞれ5°、14°、42°とし、30~50 mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で作製した。

【0050】干渉露光の後、感光材を30Wの蛍光灯を用いて3 cmの距離から約15分間全面露光を行い、未重合モノマーの重合を完結させ固定化した。

【0051】以上のようにして感光材に約170, 480, 1400本/mmの空間周波数を有する干渉縞を用いて回折格子を作製した。

【0052】次にこの回折格子よりポリエチレンテレフタレートフィルムを剥した後、電気炉中で、50℃/時間の昇温速度で500℃まで加熱した。4時間そのままの温度で保った後、約10時間かけて電気炉内を室温まで除冷し、回折格子を取り出した。このようにして空間周波数170, 480, 1400本/mmを有する回折格子が記録された膜厚1.2 μmのSiO<sub>2</sub>膜とガラス基板の積層体を得られた。このSiO<sub>2</sub>膜の断面を1千倍~5万倍の電子顕微鏡によって観察すると、干渉縞の強弱に応じて表面凹凸および、わずかながらシリカ粒子の密度分布が形成されていることが確認された。すなわち、表面の山脈状凸部の高さは約1 μm、幅は約1 μm、凹※

\* HPA, EBPAに混合攪拌した溶液3を、上記有機金属化合物の溶液 (溶液1、2の混合物) 5.0 gに導入し、攪拌混合して均一な光記録用出発溶液を得た。

【0048】

※凸のピッチ (凸部の中心間の距離) は上記空間周波数に応じてそれぞれ約6 μm、約2 μm、および約0.7 μmであった。そして膜内部では、シリカ粒子 (直径約0.01~0.1 μm) が表面が凸の部分の内部では緊密に存在し、他方表面が凹の部分は粗く (空隙が多く) 存在していることが確かめられた。回折格子としての機能は主として膜表面の凹凸によるのである。

【0053】実施例2

実施例1で用いた感光材の上に、USAFテストターゲット (メスグリオ社製、空間周波数1~228本/mm) をマスキング板として載置し、2 kWの紫外線ランプに、光源からの距離を30 cmとして5秒間露光した。ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥した後、電気炉中で、昇温速度50℃/時間で500℃まで加熱した。4時間そのままの温度で保った後、約10時間かけて電気炉内を室温まで除冷し、感光材を取り出した。このSiO<sub>2</sub>膜の表面を電子顕微鏡によって観察すると、マスクパターンに応じて表面凹凸が形成されていることが確認された。

【0054】実施例3

次にTiO<sub>2</sub>を無機網目構造とする場合の実施例を示す。以下の方法で光記録膜用出発溶液を調整した。

<溶液4>

|            |       |
|------------|-------|
| Ti (OPr) 4 | 20 g  |
| i-PA       | 20 cc |

<溶液5>

|                  |        |
|------------------|--------|
| i-PA             | 40 cc  |
| H <sub>2</sub> O | 2.0 cc |
| HCl (濃度1N)       | 0.5 cc |

溶液4、溶液5を別途攪拌した後、加水分解、重合の触媒である溶液5を溶液6に攪拌しつつ、徐々に滴下して加え均一な溶液を得た。

## &lt;溶液6&gt;

|                         |        |
|-------------------------|--------|
| HPPA                    | 4.75 g |
| EBPA                    | 0.25 g |
| BTB                     | 0.50 g |
| KCD                     | 0.01 g |
| 塩化メチレン/メタノール (=95/5重量%) | 1.00 g |

次に赤色暗室用ランプ下において、上記溶液6に示す重量比で、光重合開始剤BTB、色素KCDを塩化メチレン、メタノール混合溶液に溶解し、光重合モノマーHPPA、EBPAに混合攪拌した溶液6を、上記有機金属化合物の溶液（溶液4、5の混合物）10.0gに導入し、攪拌混合して均一な出発溶液を得た。

【0055】実施例1と同様な方法でコーティングを行い、光記録膜を得て、1400本/mmの空間周波数を有する干渉縞を用いて回折格子を記録した。

【0056】He-Neレーザより発振する632.8 nmのビームを用いて回折効率を測定した。回折効率は入射光強度に対する1次回折光強度の比として算出した。その結果を表1に示す。蛍光灯を用いて全面露光を行なった時点では、わずかに0.022の回折効率であったが、加熱処理を行なうにしたがって次第に上昇し、400～500度の熱処理により約0.5の回折効率が得られた。

【0057】このTiO<sub>2</sub>膜の断面を電子顕微鏡によって観察すると、干渉縞の強弱に応じて主として空孔分布が形成され、わずかに表面凹凸も形成されていることが確認された。このように加熱前よりも加熱後で回折格子の回折効率が向上するのは、加熱前では、入射光強度分布による有機ポリマーリッチ領域と無機網目構造リッチ領域との屈折率の差がポリマー（HPPAとEBPAのコポリマー）の屈折率約1.55と酸化チタンの屈折率1.6の差（約0.05）に起因するのに対して、400℃加熱後の回折格子では、酸化チタンの屈折率約 \*

\* 2.35と空気の屈折率約1.00との差（約1.35）が加熱前のものの差に比べて非常に大きいことによるものである。

【0058】

【表1】

| 加熱処理温度     | 回折効率  |
|------------|-------|
| 加熱前（前面露光後） | 0.022 |
| 100度       | 0.025 |
| 200度       | 0.047 |
| 300度       | 0.118 |
| 400度       | 0.505 |
| 500度       | 0.492 |

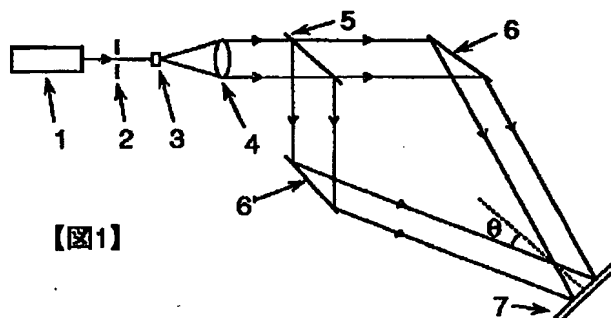
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例として、透過型回折格子を記録する場合に用いられる光学系の一例である。

【符号の説明】

- 1.. レーザ発振器、
- 2.. シャッター、
- 3.. ビームエキスパンダー、
- 4.. コリメーターレンズ、
- 5.. ビームスプリッター、
- 7.. 感光材、

【図1】



【図1】